

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-12197

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和63年(1988)3月17日

D 06 M 15/643

6768-4L

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 糸仕上げ用組成物

⑯ 特 願 昭56-114989

⑰ 公 開 昭57-61776

⑱ 出 願 昭51(1976)6月28日

⑲ 昭57(1982)4月14日

⑳ 特 願 昭51-76311の分割

優先権主張 ㉑ 1976年4月14日 ㉒ 米国(U S) ㉓ 676825

㉔ 発 明 者 ジョセフ・ウッドワード・ケイル アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド・フラックスムーア5805

㉕ 出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレーション アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド(番地なし)

㉖ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

審 査 官 沖 田 敏 治

1

2

㉗ 特許請求の範囲

1 (I) (A) SiO_2 単位 45 ~ 72 モル % と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 28 ~ 55 モル % とから本質的に成っている樹脂 60 ~ 95 重量 %、及び

(B) $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位 60 ~ 100 モル %、 R_2SiO 単位 0 ~ 35 モル % 及び $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 0 ~ 5 モル % (但し、各基 R は独立にメチル、プロピル及びフェニル基から成る群から選ばれる) から本質的に成っている樹脂 5 ~ 40 重量 %

の共重合体反応生成物 2 ~ 5 重量 %、

(II) トリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン流動物 45 ~ 68 重量 %、並びに

(III) 有機糸仕上げ剤 30 ~ 50 重量 %

から本質的に成っていることを特徴とする、糸仕上げ用組成物。

発明の詳細な説明

有機物質とシリコン類とから成る糸仕上げ剤はこの2種の物質が本来非混和性であるために、その調製が困難であつた。又、混ぜ物を含まない純仕上げ剤の適用は非混和性のために不可能でないにしても非常に困難であつた。

本発明の目的は有用な分散剤を使用して有機物質とシリコンの安定な分散液から成る組成物を提供することである。

本発明のもう1つの目的は有用な分散剤を使用して有機物質とシリコンの望ましい性質を糸に一回の操作で付与し得る糸の仕上げ方法を提供することである。

トリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン流動物は良好な潤滑性を与え、優れた耐熱性を有し、且つ合成繊維糸の熱劣化を防ぐために最新の高速ミシンによりしばしば用いられている。糸にチャッター(chatter)及び帯電に対する良好な防護を与えるために有機物質が普通加えられる。糸にシロキサン流動物と有機物質を同時に適用する試みは、用いられる分散液がシロキサン流動物と有機物質との間の本来的な非混和性のために不安定になりがちであるから、望まれたまま全く放置されていた。

本発明は

(I) (A) SiO_2 単位 45 ~ 72 モル % 及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 28 ~ 55 モル % から本質的に成るシロキサン共重合体樹脂 60 ~ 95 重量 %、及び

(B) $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位 60 ~ 100 モル %、 R_2SiO 単位 0 ~ 35 モル % 及び $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 0 ~ 5 モル % (但し、各基 R は独立にメチル、プロピル及びフェニル基から成る群から選ばれる) から本質的に成るシロキサン樹脂 5 ~ 40 重量 %

の共重合体反応生成物 2～5 重量%、
(Ⅱ) トリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン流動物 45～68 重量%、並びに

(Ⅲ) 有機糸仕上げ物質 30～50 重量% から本質的に成る組成物に関する。

本発明は、又糸に本組成物を適用することによる糸の仕上げ方法における上記で規定した組成物の使用に関する。

本発明に用いる分散剤を作る際に用いられる樹脂(A)及び(B)は当業者に周知の方法によつて製造することができるし、又市販されている。(A)及び(B)の共重合体反応生成物は反応容器に(A)のキシレン溶液と固体の(B)を加え、次にアルコール性 KOH を加え、そしてこの混合物をかきまぜながら加熱することによつて製造される。この混合物は次に冷却され、KOH が CO₂ 又は酸性白土で中和され、次いでこの共重合体反応生成物は普通は使用前に濾過される。

上記で製造した分散剤(I)はシロキサン流動物(Ⅱ)及び有機糸仕上げ剤(Ⅲ)の安定な分散液を形成させるために直接使用することができる。しかしながら、このとき有機糸仕上げ剤(Ⅲ)との混合前に分散剤(I)とシロキサン流動物(Ⅱ)との混合物をまず形成させるのが最良であると考えられている。分散剤(I)とシロキサン流動物(Ⅱ)との混合は該分散剤を該シロキサン流動物によく混合しながら徐々に添加することによつて最もよく達成される。得られる分散剤(I)とシロキサン流動物(Ⅱ)との混合物は次に有機糸仕上げ剤(Ⅲ)と混合することができる。分散剤及び有機糸仕上げ剤を含有する最終分散液はその安定性については粒子の大きさの程度に依存する。かくして、分散剤(I)、シロキサン流動物(Ⅱ)及び有機糸仕上げ剤(Ⅲ)を含有する分散液を調製するとき、最も安定な分散液を得るには一般にエツペンパツハミキサー(Eppenbachmixer)のような高剪断ミキサーを用いるのが最もよい。しかしながら、多くの用途に適当な分散液は本発明に従つてプロベラミキサーを用いて調製することができる。

本発明で有用なトリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン流動物は周知の物質である。大体のところでは、本発明の組成物において用いられるシロキサン流動物は 25°C に

において 20～1000 センチストークス (CS) の範囲の粘度を有しているべきである。このシロキサン流動物は 25°C ににおいて約 100～350 CS の範囲の粘度を有しているのが好ましい。

5 本発明の組成物において用い得る有機糸仕上げ物質には多くのものがある。例えば、この有機糸仕上げ剤はポリアルキレングリコール、界面活性剤、帯電防止剤又は難燃剤であることをできる。本発明で用い得る他の広範な群の有機糸仕上げ剤はこれらの技術から当業者にとって明らかであろう。本発明において有用な有機糸仕上げ剤の特定の例としてはステアリン酸、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ハロゲン化グリセリド類(脂肪族グリセリド類)ジメチレングリコールステアレート及びポリエチレングリコールモノステアレートのようなアルキレングリコールのエステル類、ポリオキシアルキレン脂肪族アミンのようなポリオキシアルキレン脂肪族アミン類並びにトリス(2, 3-ジプロモプロピル)ホスフェート、ビス(ジプロモフェニル)ホスフェート及びジ(2, 3-ジプロモプロピル)トリプロモフェニルホスフェートのような塩素化及び臭素化リン酸エステル類がある。

本発明の糸処理用組成物が一度調査されると、これは当業者に周知の任意の方法によつて糸に適用することができる。例えば、この組成物は噴霧、ワイピング、パツディング又はジツピングによつて糸に適用することができる。一般的な方法は仕上げ剤を含有する細長い箱の中で回転している接触ロールで個々の糸に純仕上げ剤を適用する方法である。仕上げ剤が室温でもし固体なら、これを適用するために加熱、溶解される。適用される組成物の量は糸の重量に基いて 0.1～10 重量%の仕上げ剤が付着するのに十分な量であるべきである。好ましくは、0.25～5 重量%の仕上げ剤が処理後糸に残される。

本発明の組成物はいかなる合成繊維糸にも適用できる。説明のために挙げると、これらの組成物はガラス、ビスコースレーヨン、銅アンモニオレーヨン、けん化酢酸セルロース、アルギネート、硝酸セルロース、酢酸セルロース、ポリアミド、アクリル系、モダアクリル系、ポリビニル、ポリビリニデン、ポリエステル、ポリカルボネート、ポリオレフィン、ポリウレタン又はポリフルオロ

カーボンの繊維糸に適用できる。

本発明がいかに実施できるかを当業者がよりよく理解できるようにするために、ここに次の実施例を説明のために示す。しかし、これらの実施例は限定のためのものではない。

以下の実施例に関して特に明記されなければ、部及び百分率はすべて重量によるものであり、又粘度はすべて25°Cで測定した。

実施例 1

ディーンスタークトラップ (Deen Stark Trap)、コンデンサー、温度計、かきまぜ装置及び窒素掃気系を備えた500mlのフラスコにキシレン 71.08 g、並びに SiO_2 単位 53 モル % 及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 47 モル % から本質的になる樹脂のキシレン溶液 (樹脂の固形分約 75.8%) 118.72 g を加えた。この混合物を還流温度まで加熱し、そして 1 時間保持して水を除去した。この混合物を次にわずかに冷却し、そして $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 単位 70 モル % 及び $\text{C}_6\text{H}_7\text{SiO}_{3/2}$ 単位 30 モル % から本質的に成る樹脂 10 g をかきまぜながら溶解するまで加えた。次に、1N アルコール KOH 0.2 g を加えて使用した第一の樹脂からの残留酸性度を中和した。フラスコの内容物を次に 8 時間還流させて加えられた (A) 第一の樹脂 90 % 及び (B) 第二の樹脂 10 % から本質的に成る反応生成物の固形分 49 % の溶液を得た。

粘度約 100CS のトリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン流動物 188 g にかきまぜながら上記で製造した反応生成物の溶液 12.6 g をシリンジポンプ (syringe pump) から 40 ml / 時間の割合で加えて (I) $(\text{A})\text{SiO}_2$ 単位 53 モル % 及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 47 モル % から成る樹脂 90 % 並びに (B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 単位 70 モル % 及び $\text{C}_6\text{H}_7\text{SiO}_{3/2}$ 単位 30 モル % から本質的に成る樹脂 10 % との共重合体反応生成物 6 %、及び (II) トリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン流動物 94 % から本質的に成る組成物を得た。

実施例 2

(A) SiO_2 単位 53 モル % 及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 47 モル % から本質的になる樹脂 85 % 並びに (B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 単位 70 モル % 及び $\text{C}_6\text{H}_7\text{SiO}_{3/2}$ 単位 30 モル % から本質的に成る樹脂 15 % から本質的に成る反応生成物を製造した (実施例 1 の方法によつ

て)。

実施例 3

(A) SiO_2 単位 53 モル % 及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 47 モル % から本質的に成る樹脂 95 % 並びに (B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 単位 70 モル % 及び $\text{C}_6\text{H}_7\text{SiO}_{3/2}$ 単位 30 モル % から本質的に成る樹脂 5 % から本質的に成る反応生成物を製造した (実施例 1 の方法によつて)。

実施例 4

(A) SiO_2 単位 53 モル % 及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 47 モル % から本質的に成る樹脂 60 % 並びに (B) $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位 47 モル %、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 単位 23.5 モル % 及び $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ 単位 29.5 モル % から本質的に成る樹脂 40 % から本質的に成る反応生成物を製造した。

実施例 5

(A) SiO_2 単位 53 モル % 及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 47 モル % から本質的に成る樹脂 85 % 並びに (B) $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位 47 モル %、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 単位 23.5 モル % 及び $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ 単位 29.5 モル % から本質的に成る樹脂 15 % から本質的に成る反応生成物を製造した。

実施例 6

(A) SiO_2 単位 53 モル % 及び $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 47 モル % から本質的に成る樹脂 90 % 並びに (B) $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位 88 モル % 及び $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位 12 モル % から本質的に成る樹脂 10 % から本質的に成る反応生成物を製造した。

実施例 7

(I) 上記で製造した共重合体反応生成物 6 % 及び (II) 粘度 100CS のトリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン流動物 94 % から本質的に成る予備混合物を製造した。これらの組成物は、ビーカーの中に該シロキサン流動物を入れ、マグネチックスターラーでかきまぜ、該共重合体反応生成物を目薬滴下器で徐々に添加し、そして完全に混合されるまでかきまぜを続けることによつて調製した。予備混合物において使用された個々の共重合体反応生成物及び得られた組成物の外観を以下に示す。

予備混合物	共重合体反応生成物	組成物の外観
(A)	実施例 2	かすんでいる
(B)	実施例 3	澄んでいる
(C)	実施例 4	白色又は不透明

(D)	実施例 5	かすんでいる
(E)	実施例 6	澄んでいる

実施例 8

4ozのびんの中に実施例 7 で製造した予備混合組成物30部とポリオキシエチレン獣脂アミン7.5部及びグリセロールモノステアレート12.5部を秤取することによつて糸仕上げ組成物を調製した。この混合物を70°Cの炉内で溶解するまで加熱し、次いでプロペラミキサーで高速でかきまぜた。この均一な混合物を次に新しい4ozの加熱されたびんに注加し、そして室温で固化させた。これらの組成物を次に70°Cの炉内で1夜熟成させ、そしてその特性を与えた。

これらの組成物は(I)共重合体反応生成物3.6%、(II)トリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン流動物56.4%及び(III)有機糸仕上げ剤40%から本質的に成ることがわかる。

実施例 7 の予備混合物(A)、(B)及び(D)から作つた糸仕上げ組成物は一夜の加熱熟成後も均一なままであつた。予備混合物(E)から調製した組成物も均一なままであつたが、どろどろ、即ちより粘稠であつた。一方、予備混合物(C)から調製した組成物はわずかな分離が認められた。

実施例 9

実施例 7 の予備混合組成物30部、分子量約4100のグリセロールイニシエーテッドポリオキシプロピレン (glycerol initiated polyoxypropylene) 10部及びステアリン酸10部を実施例 8 の操作に従つて混合することによつて糸仕上げ組成物を調製した。得られた組成物を実施例 8 のようにして一夜熟成させ、そしてその特性を与えた。

実施例 7 の予備混合物(A)及び(B)で作つた糸仕上げ組成物は一夜の加熱熟成後も均一なままであつた。予備混合物(D)及び(E)から作つた組成物も均一なままであつたが、濃厚であつた。予備混合物(C)から調製した組成物はびんの底において約20%澄んだ溶液を示した。

実施例 10

実施例 7 の予備混合組成物60部、トリス (2, 3-ジプロモプロピル) ホスフェート35部及び平均分子量400、粘度90CSのポリエチレングリコール5部をエツペンバツハミキサー (Eppenbach mixer) 内で混合することによつて糸仕上げ組成物を調製した。

得られた糸仕上げエマルジョン組成物の内実施例 7 の予備混合物(A)、(B)及び(D)から作つたものは粒子の大きさが約1 μ であり、予備混合物(E)からのエマルジョンは粒子の大きさが約0.5~1 μ であり、又予備混合物(C)からのエマルジョンは粒子の大きさが2~4 μ の範囲であつた。

実施例 11

7種の糸仕上げ組成物を評価のため調製した。これらの組成物は実施例 7 の操作に従つて成分(I)と(II)との予備混合物をまず調製することによつて作つた。次いで、最終エマルジョン組成物をエツペンバツハミキサーを用い、まず必要なときに70°Cまで加熱してそれらの成分を溶解させて調製した。

組成物(1)は(I)実施例 1 の共重合体反応生成物3.6%、(II)粘度100CSのトリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン流動物56.4%、並びに(III)ポリオキシエチレン獣脂アミン15%及びグリセロールモノステアレート25%から本質的に成つていた。

組成物(2)は使用した共重合体反応生成物(I)が実施例 6 のものであつた点を除いて組成物(1)と同じであつた。

組成物(3)は共重合体反応生成物(I)が(A)SiO₂単位53モル%及び(CH₃)₃SiO_{1/2}単位47モル%とから本質的に成る樹脂90%並びに(B)CH₃SiO_{3/2}単位67モル%及びC₆H₅SiO_{3/2}単位33モル%から本質的に成る樹脂10%から本質的に成つていた点を除いて組成物(1)と同じであつた。

組成物(4)は共重合体反応生成物(I)が(A)SiO₂単位53モル%及び(CH₃)₃SiO_{1/2}単位47モル%から本質的に成る樹脂90%並びに(B)CH₃SiO_{3/2}単位35.8モル%、C₆H₅SiO_{3/2}単位31.4モル%、C₆H₅(CH₃)SiO単位26.2モル%及び(C₆H₅)SiO単位6.6モル%から本質的に成る樹脂10%から本質的に成つていた点を除いて組成物(1)と同じであつた。

組成物(5)は使用した共重合体反応生成物(I)が実施例 3 のものであつた点を除いて組成物(1)と同じであつた。

組成物(6)は使用した有機糸仕上げ剤(III)がポリオキシエチレン獣脂アミン40%であつた点を除いて組成物(1)と同じであつた。

組成物(7)は(I)実施例 1 の共重合体反応生成物

9

3.27%、(Ⅱ)粘度約100CSのトリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン流動物51.21%、並びに(Ⅲ)次の有機糸仕上げ剤トリス(2, 3-ジブロモプロピル)ホスフェート25.44%、平均分子量400及び粘度90CSのポリエチレングリコール4.08%、平均分子量約400のポリエチレングリコールのモノステアレートエステル6%、及びグリセロールモノステアレート10% 45.52%から本質的に成っていた。

上記の糸仕上げ剤の1, 1, 1-トリクロロエタン溶液を調製し(糸仕上げ剤2gを溶剤186gと混合することによつて)、そして30/3撚りのポリエステル繊維糸に仕上げ剤アプリーターを用いてスポイトによつて適用した。これらの溶液は上記糸の試料に仕上げ剤水準2%(固形分の付着水準)で付着したことを示した。かくして調製された糸の試料を縫製性能、静電気特性及び摩擦特性について評価した。縫製試験は綿/ポリエステル50/50織物の重ねたものについて最大縫製速度(6000ステッチ/分)において張力60gで行った。静電気特性及び摩擦特性は22°C及び相対湿度65%においてNo. 2のピン(ラフネス(roughness) 60マイクロインチ)上100m/分の繊維試験物を接触角180°、予備張力10gで調べ

10

た。試験結果を次表に示す。

糸仕上げ剤	縫製可能層数	摩擦係数 ¹	静電気の減衰 ²
なし	0	0.33	20
DC200流動物100CS ³	4	0.26	200
組成物(1)	4	0.28	200
組成物(2)	4	0.29	100
組成物(3)	4	0.28	200
組成物(4)	4	0.28	5
組成物(5)	3	0.28	5
組成物(6)	3	0.29	5
組成物(7)	3	0.26	5

1. μ 摩擦

2. 10倍の値

3. トリメチルシリル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン